Ueber die Berührungselektrizität fester Dielektrika gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Josef Franken
aus Düsseldorf.

Hannover 1916.
Druck von Th. Schäfer.

Ueber die Berührungselektrizität fester Dielektrika gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Josef Franken
aus Düsseldorf.

Hannover 1916.
Druck von Th. Schäfer.

Referent: Geh. Reg. Rat Professor Dr. Tammann.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1915.

Dem Andenken meines Vaters.

Einleitung.

Im Jahre 1898 stellte Coehn[1]) über den Sinn der Aufladung bei der Berührung von Dielektrika das Gesetz auf: Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv bei der Berührung mit Stoffen von niederer Dielektrizitätskonstante. Die Methoden zur Bestimmung des Sinns der Aufladung bestanden einesteils in der Untersuchung der elektroosmotischen Ueberführung nicht leitender Flüssigkeiten durch Kapillaren und Diaphragmen, andererseits in der Beobachtung der Umkehr dieser Erscheinung: des Strömungsstroms. A. Coehn und U. Raydt[2]) wiesen später die quantitative Gültigkeit des Coehnschen Gesetzes für die Berührung von flüssigem und festem Dielektrikum nach. Es ergab sich für die Steighöhen h zweier Flüssigkeiten A und B bei der Ueberführung durch Glaskapillaren

$$\frac{h_A}{h_B} = \frac{D_A - D_{Glas}}{D_B - D_{Glas}}.$$

Die Theorie zu den Erscheinungen der Elektroosmose und des Strömungsstromes gab Helmholtz[3]) mit der Annahme einer sich zwischen fester Wand und Flüssigkeit ausbildenden elektrischen Doppelschicht, deren einer Teil räumlich verteilt in die bewegliche Flüssigkeit fällt. Auf eine ebensolche Doppelschicht führte Lenard[4]) in seinen älteren Arbeiten das Auftreten des Wasserfalleffektes zurück, dessen Umkehrungsphänomen, der Nachweis freier Elektrizität beim Durchperlen von Gasen

[1]) Ann. d. Physik 64, S. 217 (1898).
[2]) Ann. d. Physik 30, S. 777 (1909).
[3]) Ann. d. Physik 7 (1879), S. 337.
[4]) Wied. Ann. 46 (1892), S. 5. 584.

durch Flüssigkeiten von Lord Kelvin, Mac Lean und Galt[1]) untersucht wurde. Den Nachweis der Gültigkeit des Gesetzes auch für diese Erscheinungen, für die Berührung von gasförmigem und flüssigem Dielektrikum erbrachten A. Coehn und H. Mozer[2]), und damit waren die Phänomene der Berührung reiner Dielektrika auf ein einheitliches Gesetz zurückgeführt.

Wählte man jedoch statt des flüssigen reinen Dielektrikums Elektrolyte und andere Lösungen, so verlor das Gesetz naturgemäß seine Gültigkeit. Schon Lenard (l. c.) und Lord Kelvin (l. c.) fanden eine Herabsetzung der Flüssigkeitsladung und Umkehr der Ladung je nach der chemischen Natur der Flüssigkeit. A. Coehn und H. Mozer (l. c.) untersuchten ebenfalls die Wirkungen des Elektrolytzusatzes und konnten eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten feststellen. Die Untersuchung des Einflusses der Natur der flüssigen Komponente der Doppelschicht auf die Ausbildung der Doppelschicht bei Berührung mit festem Dielektrikum hatten sich Perrin[3]), van der Ven[4]), Frazer und Holmes[5]) und Freundlich und Elisafoff[6]) zur Aufgabe gestellt, ohne daß es gelungen wäre, Gesetzmäßigkeiten zu finden, die eine Vorhersage des Ladungssinnes möglich gemacht hätten. Einen Beitrag zu geben zu diesen Untersuchungen und einen tieferen Einblick zu gewinnen in die Wirkungen des Elektrolytzusatzes auf die Ausbildung der Doppelschicht fest-flüssig, ist das Ziel vorliegender Arbeit.

---

[1]) Proc. Roy. soc. London 57 (1895), S. 335.
[2]) Ann. d. Physik 43 (1914), S. 1078.
[3]) Journ. d. Chemie Phys. 2. 1904. S. 609.
[4]) Arch. du Musée Teyler, Harleem.
[5]) American Chemical Journal 40 (1908), S. 320.
[6]) Zeitschr. f. phys. Chemie 79 (1912), S. 385.

Vorversuche.

Aeltere Untersuchungsmethoden.

Die Versuche wurden zunächst begonnen mit einer von U. Raydt[1]) in seiner Dissertation angegebenen Anordung, mit welcher durch Messung der Steighöhen ein Maß für Größe und Richtung der Aufladungen der zu untersuchenden Substanzen zu gewinnen war. Ein von Frazer und Holmes[2]) gewählter Apparat, mit welchem die Ueberführungsrichtung und die ausfließende Menge gemessen werden konnten, schien indes geeigneter, und es wurde zu Versuchen mit deren Anordnung übergegangen. Eine vereinfachende Aenderung ließ sich dadurch vornehmen, daß man das von Frazer und Holmes benutzte Diaphragma durch zur Hälfte glasierte, zur Hälfte poröse Pukallzelle *P* (von der königl. Porzellanmanufaktur in Berlin) ersetzte. Den porösen Boden derselben entfernte man durch Heraussägen und befestigte die nun beiderseits offene Zelle mit Hilfe eines Gummistopfens so auf der Ablaufröhre *e*, daß die obere Oeffnung von *e* in der Mitte des glasierten Teiles der Pukallzelle lag.

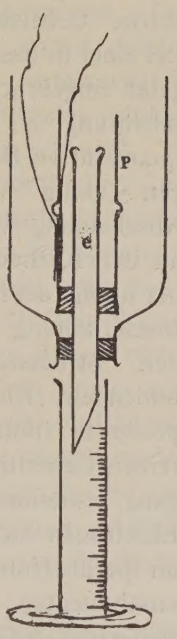


Fig. 1.

[1]) „Ueber das Ladungsgesetz für Dielektrika". Inaugural-Dissertation, Göttingen 1910, S. 3.

[2]) American Chemical Journal 40 (1908), S. 320.

Jede Dichtung erwies sich dann als überflüssig. Als Elektroden diente ein mehrfach um den porösen Teil der Zelle gedrehter Platindraht von außen und ein Platindrahtnetz von innen. Die angelegte und zu kommutierende Spannung betrug 220 bezw. 440 Volt. Gemessen wurde die in bestimmten Zeiten ausfließende Menge. Durch Kommutieren der Spannung konnte die Stromrichtung stets so gewählt werden, daß die zu untersuchende Flüssigkeit von außen nach innen überführt wurde.

Für Wasser und stark verdünnte Lösungen von Salzen waren mit dieser Anordnung gut reproduzierbare Werte zu erzielen. Jedoch stellten sich bei Erhöhung der Konzentration starke Uebelstände ein. Bei einer in das Versuchsgefäß eingebrachten Zinksalzlösung z. B. waren quantitative Bestimmungen völlig unmöglich. Abscheidung von Metall an der Kathode, die bei der infolge der Konzentrationserhöhung wachsenden Stromstärke sich bildenden Elektrolysenprodukte hinderten den reinen Ueberführungsvorgang, insbesondere, da die Elektroden sich so dicht an die überführende Zelle anschmiegten. Es erhob sich damit die Forderung, dafür Sorge zu tragen, daß die elektrolytischen Produkte von dem Diaphragma ferngehalten werden. Es wurde zu dem Ende nebenstehender Apparat (Fig. 2) konstruiert, in dem dies ausreichend vermieden ist. Es konnten darin sowohl Pukallzellen als auch Platten von anderem Material als Diaphragmen benutzt werden. Die Pukallzellen wurden,

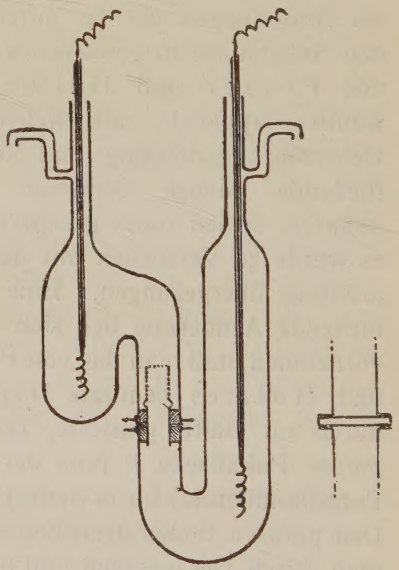


Fig. 2.

wie aus der Figur ersichtlich, mit Hilfe von zwei Gummistopfen, die über den glasierten Teil des Diaphragmas geschoben waren, in den weiten Schenkeln der beiden Apparatteile befestigt. Sollten sonstige poröse Platten zur Anwendung kommen, so brachte man sie zwischen die beiden flanschenförmig ausgezogenen Ränder der Glasschenkel. Die Verbindung geschah durch zwei von oben und unten an den Flanschen anliegende Messingringe, die mittels Schrauben gegeneinander gezogen werden konnten. Zwischen Glasflanschen und Messingringen einerseits, sowie zwischen Glasflanschen und Platten andererseits eingeschobene Gummiflachringe sorgten für absolute Dichtung. Gleichtzeitig schützten sie vor allzu leichtem Zerspringen des Glases beim Anziehen der Schrauben. Der Apparat wurde nach dem Zusammensetzen soweit gefüllt, bis auch die angesetzten Röhrchen die zu untersuchende Flüssigkeit enthielten. Die Einführung der Elektroden geschah durch die nach oben offenen Verengungen der Schenkel. Es waren in Glasröhren eingeschmolzene Platindrähtchen mit angesetzter Kupferdrahtzuführung. Die angelegte Spannung war auch hier 220—440 Volt. Ein Kommutieren der Spannung war unnötig. Die Stromstärke wurde gemessen mit einem in den Stromkreis geschalteten Voltmeter von 16 Ohm Widerstand. Die ausfließende Menge in bestimmten Zeiten bietet ein Maß für die Größe, das Fließen aus dem einen oder anderen der Schenkelröhrchen für den Sinn der Aufladung. Die Elektroden sind dabei so weit von der überführenden Zelle entfernt, daß die Elektrodenprodukte in der kurzen Zeit der Versuchsdauer nicht bis zu dem Diaphragma gelangen können. Eine Reihe von Versuchen führte zu folgenden Resultaten:

Schwefelsäure und Kalilauge laden sich gegen Pukallzellen in allen Konzentrationen positiv, also wie Wasser. Salzsäure und Salpetersäure laden schon in ganz geringer Konzentration um, erstere zwischen 0,0001 normal und 0,0002 n. Essigsäure dagegen ist positiv bis etwa 0,2 n, von da an negativ in größerer Konzentration. Ebensolche Unterschiede zeigten sich bei verschiedenen Salzlösungen. Sulfate, sowie die Nitrate der

Alkalimetalle sind positiv in allen Konzentrationen; dahingegen laden sich die Nitrate der Schwermetalle in verdünnter Lösung positiv, in konzentrierter negativ.

So gut die Versuche sich auch anließen, wurde doch nach einem anderen Wege gesucht, auf dem die Nachteile, die bei diesem Apparat nicht vermieden werden konnten, zu umgehen waren. Besonders erwies sich die große Zerbrechlichkeit der Glasschenkel als nachteilig, wie auch die Menge Flüssigkeit, die zur Füllung erforderlich war. Nach den verschiedensten Richtungen wurde eine Lösung der gestellten Aufgabe versucht. Darunter fallen Versuche mit Glas-, Quarz- und Paraffinkapillare, mit in Glasröhrchen eingestampftem Glasstaub, mit in Glasröhrchen eingepreßten Glasstäben sowie auch mit Glasschliffen. Von all diesen Experimenten, die die auf sie verwendete Mühe schlecht lohnten, mag nur der Sinn der Ladung einer Salpetersäurelösung von 0,001 *n* bei der Ueberführung durch verschiedene in Glasröhrchen eingestampfte Stoffe mitgeteilt werden:

	+	gegen	Glas
HNO_3	+	„	Quarz
0,001 *n*	+	„	Paraffin
	—	„	Ton

Nachdem auf all diesen Wegen zu keinem durchaus befriedigenden Resultat zu kommen war, wurde von der Methode der Messung der überführten Mengen und der Ueberführungsrichtung vollkommen abgewichen und auf einer anderen Ueberlegung fußend, nach einer ganz neuen Richtung hin, die aussichtsvoll genug schien, weiter gearbeitet

Neue Untersuchungsmethode.

Taucht man ein an einem geerdeten Metall gehaltenes, sauberes sorgfältig über einer Flamme entladenes Stückchen Paraffin, von der Größe 1 : 1 : 5 cm etwa, in Leitfähigkeitswasser, führt es heraus, entfernt durch Abschleudern vielleicht anhaftende Wassertröpfchen, und bringt es in die Nähe des Knopfes eines Elektroskops oder Elektrometers von mittlerer

Empfindlichkeit, so wird man einen Ausschlag der Blättchen wahrnehmen. Gestattet das Elektrometer auf einem Hilfskondensator das Anbringen einer Hilfsladung, so zeigt sich, daß sich auf dem Paraffin eine negative Ladung befindet. Nach der Theorie von Helmholtz[1]) ist der Vorgang der folgende:

Infolge der Berührung der beiden Dielektrika Wasser und Paraffin bildet sich an der Berührungsfläche die elektrische Doppelschicht Wasser (+) | Paraffin (—) aus, deren positive Ladung gemäß der höheren Dielektrizitätskonstanten des Wassers in der Flüssigkeit liegt. Durch Herausheben des Paraffins werden die beiden Ladungen getrennt und es verbleibt die negative Ladung isoliert und meßbar auf dem Paraffinstücke. Ebenso ist natürlich die Ladung der Flüssigkeit meßbar, falls das die Flüssigkeit enthaltende Gefäß isoliert aufgestellt und leitend mit dem Elektrometer verbunden wird. Der Ausschlag erfolgt in dem Augenblicke, indem das Paraffinstück aus dem Wasser entfernt wird. Eine erste Versuchsreihe ergab mit dieser noch primitiven Meßmethode folgendes:

HCL

Konzentration	Ladung
0,0001	+
0,001	+
0,01	+
0,1	+
1,0	—

Während nun für die Versuche bei ein und derselben Flüssigkeit die Richtung des Ausschlages stets die gleiche blieb, war die Größe des Ausschlages von den verschiedensten Faktoren abhängig. Ohne weiteres leuchtet es ein, daß mit der Größe der Paraffinoberfläche auch die Auflauung wachsen muß. Ferner spielen dabei die Tiefe des Eintauchens und die Geschwindigkeit des Herausführens eine Rolle. Um also untereinander vergleichbare Werte für verschiedene Lösungen zu erhalten, erwies es sich zunächst

[1]) Helmholtz, Ann. d. Physik 7 (1879), S. 337.

als erforderlich, die in Betracht kommenden Größen für alle Versuche konstant zu halten. Zur Erzielung konstanter Geschwindigkeit des Eintauchens war es nicht angängig, diesen Vorgang weiterhin mit der Hand zu bewerkstelligen Es wurde darum eine mechanische Bewegungseinrichtung getroffen. Die Tiefe des Eintauchens gleich zu halten bot dann keine weiteren Schwierigkeiten. Diese blieben jedoch nicht aus bei der Frage, wie ein stets gleiches frisches ungeladenes Paraffinstückchen herzustellen von stets gleicher Oberfläche. Zunächst schien es möglich, auf der Drehbank gedrehte Paraffinkugeln mit einem geschmolzenen Glashaltestäbchen zu verwenden. Doch war die Paraffinoberfläche rauh und brüchig und mangelte ihr durch die intensive Berührung mit den Werkzeugen der Drehbank die unbedingt erforderliche Sauberkeit. Alsdann stellte man gleich große massive Paraffinstücke durch Ausgießen verschiedener Metallformen mit flüssigem Paraffin her. Nach dem Erkalten des Paraffins (ein Metall-Haltestab wurde stets mit hinein erstarren gelassen) konnte die Form durch Erwärmen abgelöst werden. Da diese Paraffinstücke ebenfalls nicht den an sie gestellten Anforderungen entsprachen, schlug man den entgegengesetzten Weg ein und überparaffinierte verschiedene Formen. Kurz in geschmolzenes Paraffin getauchte Glashohlkugeln gaben zwar einen Ueberzug, doch war er dünn und fehlerhaft. Als endgültig wurde ein an einem Platinstab mittels Gewinde befestigte Messingvollkugel gewählt, die durch Eintauchen in Paraffin von 110 Grad überparaffiniert wurde.

Die zunächst an die Versuchsanordnung zu stellenden Anforderungen waren damit erfüllt. Es erwies sich jedoch im Verlaufe der Untersuchung noch als nötig, für eine weitgehende Konstanz der Temperatur Sorge zu tragen. Zu diesem Zwecke mußte die vorhandene Apparatur noch in einem Thermostaten hineingebaut werden, möglichst ohne an dem schon vorhandenen Aufbau, der äußerst zeitraubend gewesen war, etwas zu ändern. Auch dies gelang. Der folgende Abschnitt bringt die endgültige Versuchsanordnung.

Apparaturbeschreibung.

Die endgültige Versuchsanordnung zeigt Figur 3.

An dem 2 mm dicken Platinstabe P von 51 mm Länge befindet sich eine paraffinierte Metallvollkugel V von 22,8 mm

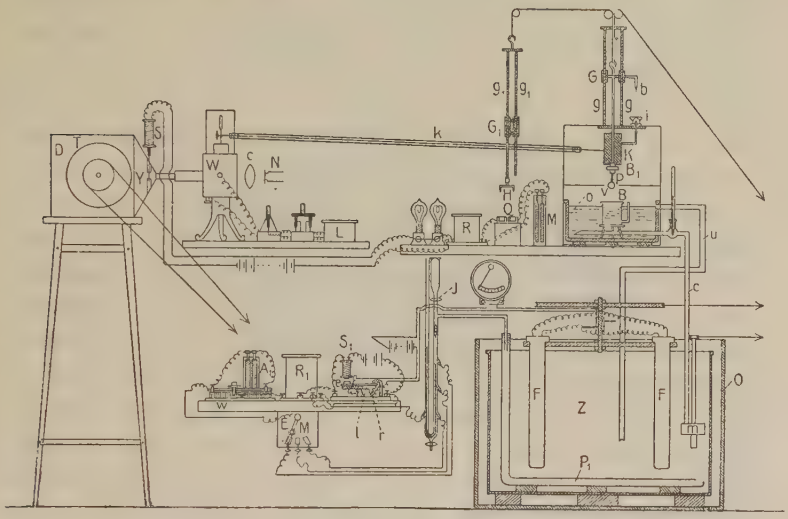


Fig. 3.

Durchmesser. Mit Hilfe eines isolierenden Bernsteinstückchens B_1 und nach oben und unten daran gekitteter Messinggewinde läßt sich Platinstab mit Kugel an dem Bewegungsgestänge Gbefestigen (s. Fig. 4). G gleitet an den Führungsstangen gg vermittels einer Exzenterscheibe, die mit Zwischenschaltungen mehrerer Uebersetzungstransmissionen von einem ruhig laufenden Motor getrieben wird, auf und nieder. In ihrer tiefsten Stellung taucht die Kugel V in das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Gefäß B. Dieses, ein Jenenser Becherglas, trägt ein mit einer Marke versehenes enges Ansatzröhrchen, um stets genau dieselbe Flüssigkeitshöhe nach einer daran befindlichen Marke einstellen zu können, sowie ein zweites, weiteres Ansatzröhrchen,

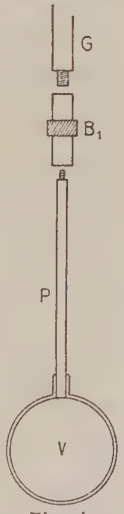


Fig. 4.

in welches ein Thermometer hineingesenkt werden kann. In ihrer höchsten Stellung befindet sich V inmitten des Messingdrahtnetzes K. K ist durch einen Draht in Bernstein-isolierter Metallhülle k mit den Fäden des Wulfelektrometers W verbunden. Durch eine Krügerbatterie L und zwei gut isolierende Kommutatoren kann der Hilfskondensator des Elektrometers auf eine positive und negative Ladung gebracht, sowie auch geerdet werden. Die Beleuchtung der Elektrometerskala erfolgt mit einem Nernstift N und einer zwischen Skala und Lichtquelle angebrachten Konvexlinse C. Um den Elektrometerausschlag in der gleichen Anordnung ablesen und auch photographisch registrieren zu können, wurde das Bild der Elektrometerfäden durch einen unter 45 Grad zur Fernrohrachse aufgestellten Spiegel auf eine Mattscheibe geworfen (nicht gezeichnet) und gelangte außerdem in die angebaute Registriervorrichtung. Diese bestand in einem lichtdichten Kasten D, der eine Trommel T enthielt, auf welche ein 50 cm langer und 20 cm breiter Streifen lichtempfindlichen Papiers befestigt war. Parallel der Drehungsachse der Trommel befand sich in der dem Elektrometer zugewendeten Seite des Kastens ein 1 mm breiter Schlitz, durch den ein 1 mm hohes, 18 cm langes Bild der Elektrometerskala und der beiden Elektrometerfäden auf das Papier der Trommel fiel. Durch eine Verschlußklappe Y kann den vom Elektrometer kommenden Strahlen der Weg zu dem Papiere verlegt werden. Kasten und Elektrometerfernrohr sind natürlich lichtdicht miteinander verbunden. Die Verschlußklappe kann gehoben werden durch einen an ihr befestigten Eisenstab, der in die Spule S bei durchgesandtem Strom hineingezogen wird. Diese Oeffnung der Klappe geschieht bei einem Registrierversuch selbsttätig in dem Augenblick, in dem die Kugel V sich ganz innerhalb des Drahtnetzes K befindet. Es taucht nämlich dann, wie aus der Figur ersichtlich, der an der Gleitvorrichtung G_1, $g_1 g_1$ isoliert angebrachte Metallbügel H in die Quecksilbernäpfchen Q und schließt dadurch einen Strom von dem Akkumulator M zu dem Relais R, welches durch vorgeschaltete Lampenwiderstände bei eingeschalteter Lichtleitung (220 Volt)

die Bewegung der Verschlußklappe betätigt. Die Eintauchvorrichtung sowie auch die Bewegung der Trommel T wurde mit Hilfe verschiedener Uebersetzungstransmissionen von demselben Motor aus bewerkstelligt, und zwar war die Drehung der Trommel eine solche, daß das lichtempfindliche Papier zwischen je zwei Belichtungen um 1 mm vorrückte, so daß ein einzelnes Blatt etwa folgendes Aussehen erhält (Fig. 5).

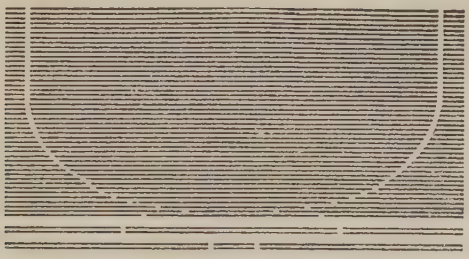


Fig. 5.

Jede schwarze Linie ist eine Aufnahme. Die weißen Punkte in den Linien zeigen die Stellungen der Fäden des Wulfelektrometers an. Die beiden ersten Linien geben die Stellung der Fäden bei geerdetem, die beiden nächsten bei mit Hilfsladung aufgeladenem Kondensator. Nach der nächsten Unterbrechung der Linien ist der Versuch in Gang gesetzt und man sieht an der ersten Fadenstellung, daß die Fäden zusammengegangen sind; nach dem zweiten Eintauchen sind sie noch mehr zur Nullstellung gerückt, hat sich also die Aufladung vergrößert. Bei der dritten und den folgenden Aufnahmen sind die Fäden von der Kondensatorstellung aus durch die Nullstellung gegangen, um sich wieder zu spreizen. Von der dritten Fadenstellung ab erhalte ich also den Wert des Ausschlages dadurch, daß ich die Skalenteile von Kondensatorstellung-Nullstellung zu den Skalenteilen Nullstellung-Ausschlagstellung addiere. Es ist dies ein Vorteil der Einrichtung des Wulfelektrometers, die gestattet, bei passender Wahl der Hilfsladung den Meßbereich zu verdoppeln. Würde in unserem Falle der Kondensator die entgegengesetzte

Ladung tragen, so würden die Fäden sich von vornherein spreizen und nach dem dritten Wert aus der Skala gehen.

Zur Erzielung konstanter verschiedener Temperaturen der zu untersuchenden Flüssigkeiten diente folgende Anordnung:

Das Versuchsgefäß B stand in einem Holzbottich so, daß der Spiegel des Wassers, welches man mittels der Rotationspumpe m (nach Luther) durch das Steigrohr c dem Bottich zuführte, ungefähr bis 1 cm unter den Rand des Gefäßes B steigen konnte, um dann durch das weitere Rohr u wieder in den Thermostaten Z zurückzufließen. Holzbottich mit Versuchsgefäß, sowie das Netz K befanden sich in einem geerdeten Kasten aus verzinktem Eisenblech, um störende äußere Einflüsse fernzuhalten. Zwischen Netz und Versuchsgefäß war ferner eine geerdete Metallplatte mit einer Oeffnung in der Mitte zum Durchlassen der Kugel V eingeschoben, um zu verhindern, daß bei stärkerer Erwärmung des Wassers in dem Holzbottich Wasserdämpfe in die Höhe des Netzes steigen und ein Leitendmachen der Bernsteinisolationen bewirken konnten. Z war ein verzinkter Eisenblechkessel von 35 cm Höhe und 50 cm Durchmesser. Er stand in einem größeren Holzgefäß O von 45 cm Höhe und 75 cm Durchmesser. Für Versuche unter Zimmertemperatur wurde der Zwischenraum von Z und O mit Eiswasser, für höhere Temperatur mit fließendem Leitungswasser beschickt. Die Heizung des in Z befindlichen Wassers geschah durch zwei an einer rotierenden Scheibe befestigte, zylinderförmige Heizkörper F aus Nickel, die durch ihre Rotation gleichzeitig als Rührer wirkten. Die Stromzuführung zu den in den Nickelzylindern in Sand eingebetteten Drahtwiderständen erfolgte durch Schleifringe. Eine mit Petroleum gefüllte Kupferspirale P_1 mit eingekittetem Glasrohr (wie aus der Figur ersichtlich) diente als Thermoregulator und bewirkte ein selbsttätiges Ausschalten der Heizung beim Erreichen der gewünschten Temperatur und Wiedereinschalten beim Sinken unter diese Temperatur. In dem einen Schenkel des Regulator-U-Rohres waren drei, in den anderen ein Ansatzröhrchen mit Platinelektroden angebracht.

Die Schenkel wurden mit Quecksilber gefüllt. Der Akkumulator A_1 war kurz geschlossen durch einen Widerstand W von 800 Ohm. Im Nebenschluß lagen das Relais R_1 und das Regulatorrohr. Von der Schalttafel M konnte der Strom durch je eins der Ansatzröhrchen gesandt werden. In der Figur ist die Stromzuleitung zu der oberen Elektrode des U-Rohres eingestellt. Da die Quecksilbersäule nicht mehr mit der Elektrode in Verbindung steht, ist der Strom ausgeschaltet. Würde ich den Schalthebel E des Schalters auf die mittlere Stellung rücken, so flösse Strom durch den Nebenschluß, das Relais R_1 würde betätigt, die Spule S_1 zöge das Eisenstückchen e des Heizstromschlüssels r an und schlösse hier den Heizstrom in dem evakuierten mit Quecksilber gefüllten Röhrchen l aus Glas. Die Temperaturen, die mittels des Schalters M erhalten wurden, waren 18 Grad, 24 und 30 Grad. Durch Zu- und Abfließenlassen von Quecksilber im U-Rohr, sowie auch durch Oeffnen des Hahnes I konnten jedoch auch andere Temperaturen eingestellt werden. Als Versuchstemperaturen unter Zimmertemperatur wurden aus Zweckmäßigkeitsgründen später nur Eiswassertemperatur (der Holzbottich o wurde dazu mit Eis gefüllt) und die Temperatur des fließenden Leitungswassers (etwa 13 Grad) gewählt.

Gang der Untersuchung.

Ein Versuch geht nun in folgender Weise vor sich: Zunächst gilt es, die Kugel V, wie dies vor jedem Versuche geschieht, zu paraffinieren. Zu diesem Ende wird die vorher benutzte Kugel bis zum Schmelzen des darauf befindlichen Paraffins erhitzt und mit einem nur zu diesem Zwecke dienenden Tuche sorgfältig abgerieben. Alsdann stellt man die Kugel in Alkohol, zur schnelleren Abkühlung wie auch zur Entfernung etwa anhaftender Teilchen. Inzwischen wird in einem Porzellantiegel Paraffin, welches vorher durch gehärtetes Filtrierpapier filtriert worden war, geschmolzen und auf 110 Grad gebracht. Währenddem hat man die Kugel aus dem Alkohol entfernt, getrocknet, mit einem Lederstück abgerieben und poliert und an

das Gestänge *G* angeschraubt. Die Art der Befestigung ist in Fig. 4 dargestellt. An die Stelle des Versuchsgefäßes bringt man nun das Porzellantiegelchen mit dem geschmolzenen Paraffin von 110 Grad und läßt durch Einschalten des Motors die Kugel einmal in das Paraffin eintauchen. Da Eintauchhöhe und Eintauchgeschwindigkeit stets die gleichen sind, wie auch die Temperaturunterschiede von Kugel und Paraffin, kann man gewiß sein, einen stets gleichen Ueberzug zu erhalten. Man hat damit für jeden Versuch eine Paraffinkugel von stets gleicher Oberfläche zur Verfügung. Der Ueberzug ist gleichmäßig glatt und zeigt nur am unteren Pole eine kleine Verdickung, die aber in jedem Falle die gleiche ist. Der Ueberzug ist im Mittel 1 mm dick, so daß die Paraffinkugel einen Durchmesser von 24,8 mm besitzt.

Nun wird an Stelle des Porzellantiegels das Versuchsbecherglas *B* gebracht, welches mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, und der Thermostat in Gang gesetzt, damit diese auf die gewünschte Temperatur gelangt. Die Temperatur ist an einem in das weite Ansatzröhrchen des Versuchsgefäßes eingesenkten Thermometer abzulesen. Danach tritt die Eintauchvorrichtung in Tätigkeit. Nehmen wir als Versuchsflüssikeit Leitfähigkeitswasser von Zimmertemperatur, so wird folgendes eintreten:

Es sei (s. Fig. 6) der Hilfskondensator *H* des Elektrometers auf ein negatives Potential aufgeladen. Dann werden die beiden Fäden des Elektrometers sich spreizen, indem sie durch Influenz eine positive Ladung annehmen, der eine gleich große negative Ladung auf dem anderen Ende des Systems, also dem Netze *K*, entspricht.

Taucht nun die paraffinierte Kugel *K* in das Wasser des Versuchsgefäßes, so wird sich eine Doppelschicht an der Grenze dieser beiden Nichtleiter bilden derart, daß das Wasser gemäß seiner höheren Dielektrizitätskonstanten sich an der Berührungsfläche positiv auflädt, indes sich auf der Paraffinoberfläche eine gleich große negative Ladung einstellt. Wird nun die Kugel aus dem Wasser herausgeführt, so findet ein Auseinanderreißen der Doppelschicht statt, deren negativer

Teil auf der Kugel verbleibt. Gelangt jetzt die negativ geladene Kugel in das Netz *K*, so wirkt ihre Ladung influenzierend auf das Netz (Fig. 7). Die negative Ladung der Kugel zieht eine gleich große positive Ladung in das Netz und treibt eine gleich große negative Ladung in die Fäden des Elektrometers,

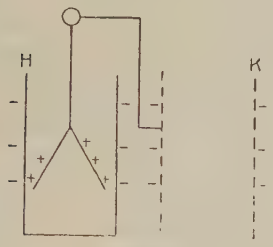


Fig. 6.

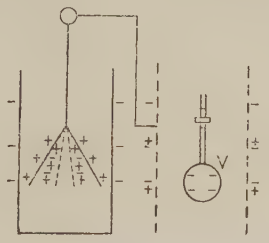


Fig. 7.

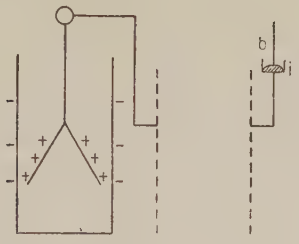


Fig. 8.

derenAusschlag also unmittelbar das Potential der Paraffinkugel angibt. Da die Fäden nun durch den Hilfskondensator schon eine positive Ladung besitzen, werden sie in diesem Falle zusammengehen müssen.

Spreizen der Fäden würde eintreten, wenn die Kugel *V* eine positive Ladung besäße.

Bei negativer Aufladung des Elektrometerkondensators zeigt also ein Zusammengehen der Fäden positive, ein Spreizen negative Ladung der Flüssigkeit an.

Beim Herabgleiten der Kugel aus dem Netz verschwindet die influenzierte Ladung. Der Zustand entspricht dann wieder der Fig. 6. Es ist nun noch eins zu beachten: Beim Eintauchen der Kugel *V* in das Versuchsgefäß wird zur

ständigen genauen Fixierung der Null- resp. Kondensatorstellung der Fäden durch den an dem Bewegungsgestänge G sich befindenden Metallstift b und das auf Bernstein isolierte, mit dem Netz K verbundene Quecksilbernäpfchen i das Netz K geerdet. Damit wird jedoch (Fig. 8) gleichzeitig die sich darauf befindende negative Ladung entfernt, so daß das System nur im Elektrometer selbst die positive, von der negativen Kondensatorladung herrührende Ladung auf den Fäden besitzt.

An der Größe und Richtung des Ausschlages ändert das natürlich nichts. Es wäre noch der Zweck der Bernsteinisolation B_1 zwischen dem Gestänge G und dem Platinstabe P zu besprechen (Fig. 3). Wie wohl leicht ersichtlich, würde ohne diese Isolation überhaupt keine Aufladung bemerkt werden können. Es influenziert nämlich die Ladung des Paraffins auf der darunter liegenden Metalloberfläche ebenfalls eine Ladung, nämlich eine gleich große entgegengesetzte, und eine gleich große gleichgerichtete an dem Ende des Platinstabes P (Fig. 9); leite ich die letztere ab, wie es der Fall sein würde, wenn sich dort keine Isolation befände, sondern der Stab P an dem geerdeten Gestänge G leitend befestigt wäre, so würden die beiden gleich großen, entgegengesetzten Ladungen auf Paraffin und Metallkugeloberfläche nach außen keine Wirkung ausüben können

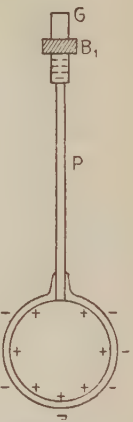


Fig. 9.

Versuche mit Leitfähigkeitswasser.

Die Versuche wurden in vorstehender Versuchsanordnung aufgenommen mit Leitfähigkeitswasser. Es wurde aus einfach destilliertem Wasser hergestellt durch nochmaliges sorgfältiges Destillieren durch einen Quarzkühler. Die gemessene Leitfähigkeit war 2—3 mal 10^{-6}. Es wurde möglichst vor jedem Versuch frisch angefertigt, sonst in einem Jenenser Kolben aufbewahrt. Wasser, welches längere Zeit

gestanden hatte, gab stets auffallend kleine Werte. Das Versuchsbecherglas aus Jenenser Glas dampfte man vor jedem Versuch des längeren aus. Es treten nun folgende Vorgänge in Erscheinung:

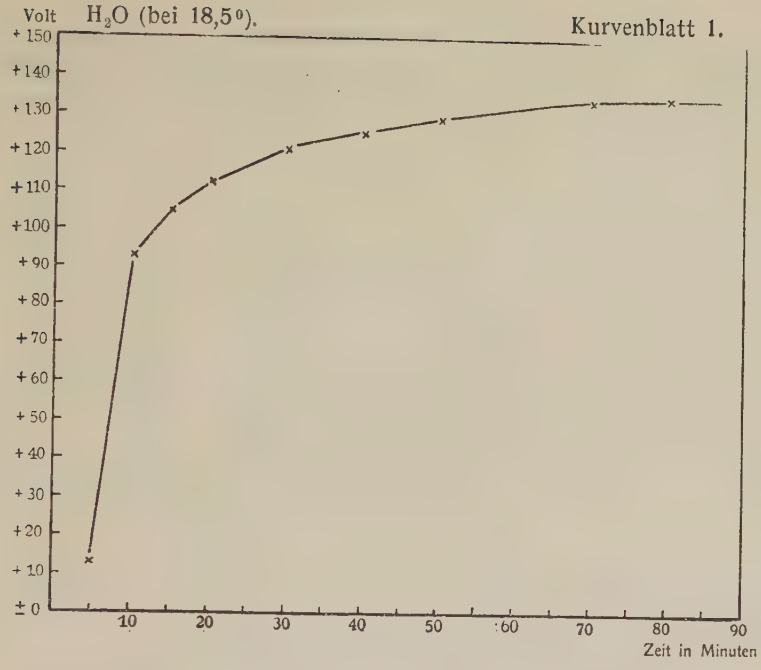
Taucht eine frische Paraffinkugel einmal in das Versuchswasser und wird sie durch Einschalten des Motors in das Netz K emporgeführt, so erhält man einen Ausschlag der Elektrometerfäden. Die Summe der Ausschläge beider Fäden gibt das Potential der Kugel. Es sei v Volt. Entfernt man nun die Kugel, paraffiniert sie aufs neue, und wiederholt mit der gleichen Flüssigkeit dieselbe Art der Messung mittels einmaligen Eintauchens, und verfährt so verschiedene Male, so erhält man Werte für das Potential der Kugel, die von dem ersten Wert v in den meisten Fällen erheblich verschieden sind. Es liegt zuerst nahe, anzunehmen, diese Verschiedenheit der Werte v rühre von irgendeiner Aenderung in der Paraffinierung her, da ja die Versuchsflüssigkeit sowie das benutzte Paraffin dieselben geblieben sind. Daß dem jedoch nicht so ist, zeigt sich, wenn man die Kugeln hintereinander mehrere Male eintauchen läßt und die verschiedenen Ausschläge beobachtet. Man bemerkt, daß das Potential der Kugel ständig wächst und nach längerer Zeit zu einem konstanten Werte ansteigt. Tabelle 1 gibt die Daten für einen solchen Versuch.

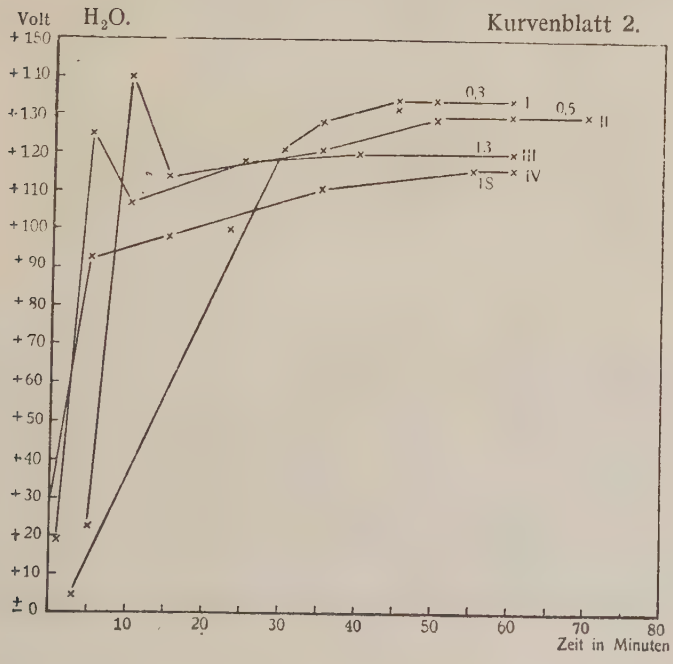
Tabelle 1.

Zeit	v
4,15	+ 13 Volt
,20	+ 93 „
,25	+ 105 „
,30	+ 112 „
,40	+ 121 „
,50	+ 125 „
5,00	+ 129 „
5,10	+ 136 „
,20	+ 134 „
,30	+ 135 „

Abgelesen wurde, da zum Erreichen des Endwertes meist über eine Stunde Zeit erforderlich war, alle 5—10 Minuten. Die Zeit ist in der ersten Rubrik eingetragen. In der zweiten Rubrik steht das abgelesene Potential der Kugel, jedoch mit dem Vorzeichen der Flüssigkeitsladung. Diese Ladung selbst erhalte ich aus den dort angegebenen Werten v durch Multiplizieren mit $\frac{1{,}24}{300}$ in elektrostatischen Einheiten. Hat nämlich die Kugel das Potential v Volt, so ist ihr Potential, angegeben in elektrostatischen Einheiten der Potentialdifferenz $\frac{v}{300}$. Bei Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Elektrizität auf der Kugel, die den Radius 1,24 und damit auch die Kapazität 1,24 cm besitzt, hat die Kugel also eine negative Ladung von $\frac{v}{300} \cdot 1{,}24$ elektrostatischen Einheiten. Dieselbe Ladung trägt nun auch die Flüssigkeit, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen, nämlich eine positive Ladung von $v \cdot \frac{1{,}24}{300}$ elektrostatischen Einheiten. Trägt man die Werte des Potentials als Ordinaten und die Eintauchzeiten als Abszissen auf, so erhält man eine Kurve von der auf Kurvenblatt 1 gezeichneten Form, in welcher der Wert $v = 135$ Volt als Endwert bezeichnet sei. Diese Endwerte nun sind für die Messung das Maßgebende. Sie geben für gleiche Versuchsflüssigkeiten, abgesehen von geringen Schwankungen, die auf noch nicht aufzufindende Ursachen zurückgeführt werden müssen, reproduzierbare Werte.

So gut sich die Endwerte einstellen und so konstant sie bleiben, so verworren sind die Anfangswerte. Meist steigen sie vom kleinen Wert allmählich zu dem hohen Endwert. Oft jedoch zeigen die Fäden nach den ersten kleinen Ausschlägen plötzlich ein äußerst hohes Potential an, welches das Endpotential, zu dem die Ausschläge jedoch stets wieder zurückkehren, sogar überschreiten kann. Tabelle 2 gibt die Daten für verschiedene Wasserversuche, die graphisch dargestellt sind auf Kurvenblatt 2


Volt
H_2O (bei 18,5°).
Kurvenblatt 1.
+150
+140
+130
+120
+110
+100
+90
+80
+70
+60
+50
+40
+30
+20
+10
± 0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Zeit in Minuten


Volt
H_2O.
Kurvenblatt 2.
+150
+140
+130
+120
+110
+100
+90
+80
+70
+60
+50
+40
+30
+20
+10
± 0
0,3
I
0,5
II
1,3
III
1,5
IV
10
20
30
40
50
60
70
80
Zeit in Minuten

Man sieht deutlich die Verschiedenheit der Wege, auf denen die Werte zu demselben Endpotential gelangen. Wie man sich diese Erscheinung vorzustellen hat, ist noch unaufgeklärt.

Tabelle 2.

I		II	
Zeit	v	Zeit	v
12,13	+ 4,5	5,15	+ 22,5
,40	+ 121	,20	+ 140
,45	+ 128	,25	+ 114
,55	+ 134	,45	+ 121
1,00	+ 134	,55	+ 132
,10	+ 134	6,00	+ 129
		,10	+ 130
		,20	+ 130
$t = 0{,}3^0$		$t = 0{,}5^0$	

III		IV	
Zeit	v	Zeit	v
9,01	+ 19,5	5,00	+ 29
,05	+ 125	,05	+ 93
,10	+ 107	,15	+ 98
,30	+ 118	,23	+ 100
,45	+ 120	,40	+ 111
10,00	+ 120	,55	+ 116
		6,00	+ 116
$t = 13^0$		$t = 18^0$	

Die Annahme von bei dem anfänglichen Eintauchen an der Kugel sitzenden Luftbläschen, die eine völlige Berührung der Kugeloberfläche mit dem Versuchswasser hinderten, jedoch im Laufe des Versuchs losgelöst würden, hält der näheren Betrachtung nicht stand. Dafür würde sprechen, daß ein längeres ruhiges Verweilen der Kugel in der Flüssigkeit keine Erhöhung der Aufladung hervorbringt. Dagegen jedoch schon der Umstand, daß, wie in Kurve II und III, der Wert gleich zu Anfang des Versuchs über das Endpotential

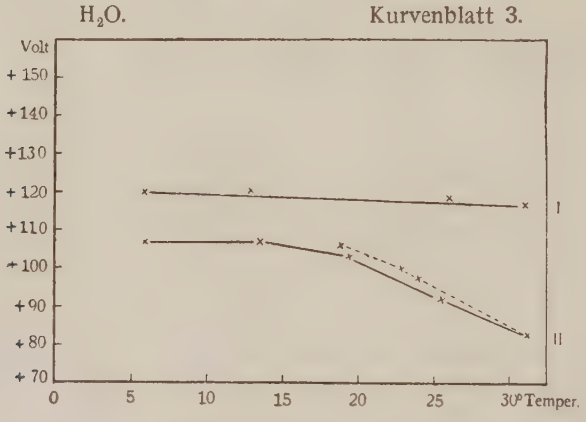
hinaussteigt, um dann wieder abzusinken. Ferner die Tatsache, daß eine Kugel, die mit der Versuchsflüssigkeit irgendeinen Wert ergeben hat, nach mehrstündigem Verweilen in der Flüssigkeit kein oder nur ein ganz geringes Potential besitzt, welches nach öfterem Eintauchen wieder auf den schon vorher erreichten Endwert hinaufgeht. Aus diesem Umstande ist auch zu schließen, daß es nicht der Unterschied in der Temperatur von Kugel und Flüssigkeit ist, der auf das Ansteigen des Wertes einen Einfluß ausüben könnte.

Zur Entscheidung, ob eine Isolierung oder Erdung der Versuchsflüssigkeit während des Versuchs von Einfluß auf die Größe der Aufladung sei, wurden Versuche nach dieser Richtung hin angestellt. Folgende drei Tabellen zeigen das Ergebnis. Das Leitfähigkeitswasser befand sich bei jedem der Versuche in einer Platinschale von 4 cm Höhe und 8 cm Durchmesser. Während des Versuchs I war die Schale ständig auf Bernstein isoliert. Versuch II gibt die Werte für eine Messung, bei der die Platinschale beim jedesmaligen Eintauchen der Kugel in die Versuchsflüssigkeit isoliert, sonst jedoch geerdet war. Bei III blieb die Schale ständig geerdet.

I		II		III	
Zeit	v	Zeit	v	Zeit	v
1	+ 27,5	1	+ 39,2	1	+ 38,2
2	+ 42	2	+ 43	2	+ 43,2
3	+ 43	3	+ 44	3	+ 43,2
4	+ 42,8	4	+ 44,2	4	+ 43,6
5	+ 42,2	5	+ 44,2	5	+ 43,5
6	+ 42,5	6	+ 45	6	+ 44
7	+ 42	7	+ 48	7	+ 44,5
8	+ 44	8	+ 46,5	8	+ 43,9
9	+ 43,6	9	+ 45,8	9	+ 43,8
10	+ 44	10	+ 45,2	10	+ 44
11	+ 44	11	+ 44,5	11	+ 44
12	+ 43,1	12	+ 44,2	12	+ 44
13	+ 43,8	13	+ 44,6	13	+ 44
14	+ 43,1	14	+ 44,7	14	+ 44
16	+ 42	16	+ 44,5	16	+ 44
18	+ 42	18	+ 44,6	18	+ 44
21	+ 42	21	+ 44,5	21	+ 44
31	+ 42	31	+ 44,5	31	+ 44

Man ersieht, daß eine Aenderung der Anordnung in diesem Sinne keinen Einfluß auf die Größe des Endwertes hat. Die Verschiedenheit von den sonstigen Wasserwerten, die im Mittel + 127 Volt betragen, beruht darauf, daß zu diesen Versuchen nicht die sonst benutzte Kugel, sondern eine ebene Paraffinfläche von geringerer Größe als die der Kugeloberfläche zur Verwendung kam. Sie bestand aus einem Metallkegel, dessen Bodenfläche vom Radius 1,17 cm mittels einer besonderen Vorrichtung mit einem glatten Paraffinüberzug versehen werden konnte, sonst jedoch in gleicher Weise wie die Kugel eingetaucht wurde. Das Verhältnis der paraffinierten Flächen zueinander war rund 4 : 1.

Eine auffällige Abhängigkeit der Aufladung von der Temperatur war im Laufe der Versuche nicht gefunden worden. Bei gleichzeitig angestellten Untersuchungen von Salzsäure erwies es sich jedoch, daß die Werte der Aufladung der Säure stark von der Versuchstemperatur beeinflußt wurden. Darauf-



hin wandte man die in der Apparaturbeschreibung angegebene Thermostatenanordnung an und bestimmte auch für Wasser den Temperatureinfluß. Aus den Kurven des Kurvenblattes 2 würde man eine geringe Abhängigkeit, nämlich ein Sinken des Wertes mit steigender Temperatur herauslesen können; doch fallen die Werte noch innerhalb der Fehlergrenze. Auch

spricht der Versuch, der in Kurvenblatt 1 wiedergegeben ist, dagegen, denn er wurde bei 18,5 Grad aufgenommen. Sein Endwert ist jedoch höher als die der anderen bei 0,3 Grad, 0,5 Grad 13 und 18 Grad, unternommenen Versuche. Tabelle 3 gibt die Werte für zwei Versuche wieder, die mit demselben Wasser durch Erhöhen der Temperatur mittels der Heizvorrichtung erhalten sind. Die eingezeichneten Kurvenpunkte von Kurvenblatt 3 sind Endwerte, also dadurch ermittelt, daß nach jedesmaligem Erreichen der nächsten gewünschten Temperatur diese Temperatur mit Hilfe des Regulators bis zum Anstieg auf den konstanten Wert der Aufladung gehalten wurde.

Tabelle 3.

H_2O

I.		II.	
t	v	t	v
6,0	+ 120 Volt	6,0	+ 107 Volt
13,0	+ 120 „	13,7	+ 107 „
21,0	+ 117 „	19,4	+ 103 „
26,0	+ 118 „	25,5	+ 92 „
31,0	+ 116 „	31,1	+ 83 „

Die während des langsamem Ansteigens und Absinkens der Temperatur beobachteten Werte liegen sehr unregelmäßig. Sie hinken merklich hinter der Temperatur her und zeigen auch sonst unkontrollierbare Abweichungen. Zur genauen Fixierung eines Kurvenpunktes ist es also stets nötig, für die bestimmte Temperatur den Endwert abzuwarten. Die Dauer eines Versuchs mit ansteigender und sinkender Temperatur beansprucht auf diese Weise eine Zeit von 8—10 Stunden. Im Kurvenblatt 3 sind die Werte des Potentials der Tabelle 3 als Ordinate, die Temperaturen als Abszisse aufgetragen, und man ersieht aus Kurve I, daß von einem Temperaturkoeffizienten des Wassers nicht die Rede sein kann. Für Versuch I beträgt der Potentialabfall auf 25 Grad 4 Volt, also auf 1 Grad 0,16 Volt. Eine solche Genauigkeit war mit der Apparatur jedoch nicht zu erzielen, da es schon sehr schwer war, ½ Volt an der Skala

des Elektrometers abzuschätzen. Ein Vergleich der Kurve von Tabelle 1, die bei der konstanten Temperatur von 18,5 Grad aufgenommen ist und der Kurve IV, Tabelle 2 bei 18 Grad gibt die Fehlergrenze an, in deren Bereich die Werte der Kurve I, Blatt 3 noch fallen Die hohe Aufladung ist ein sicheres Kriterium für die Reinheit des Wassers. Kurve II Blatt 3 zeigt die Potentialwerte für einen Versuch, bei dem durch Verunreinigungen der Wasserwert erheblich herabgedrückt ist. Man erkennt aus der Kurve, daß dann ein Temperaturkoeffizient vorhanden ist. Daß es kein Zeitphänomen, sondern ein Temperaturphänomen ist, geht deutlich daraus hervor, daß die Abkühlungskurve (gestrichelt gezeichnet) mit Absinken der Temperatur wieder ansteigende Werte liefert.

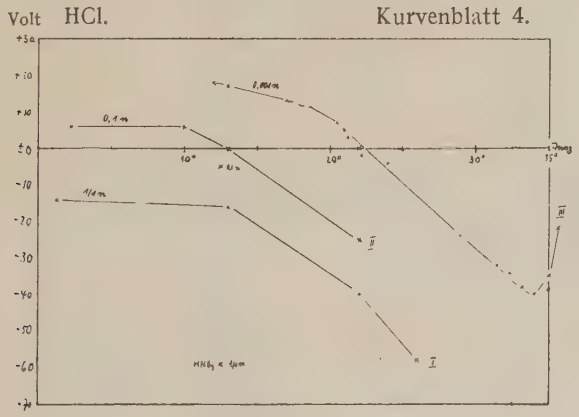
Aufladung von Säuren, Basen und Salzen.

Es sollte nunmehr die Aufladung einer Reihe von Säuren, Basen und Salzen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur untersucht werden. Da es sich, wie schon im vorigen Abschnitte bemerkt, herausstellte, daß bei der Salzsäure ein starker Temperatureinfluß in Erscheinung trat, wurden die Temperaturversuche mit dieser Säure begonnen. Zunächst nahm man mittels der photographischen Registriervorrichtung eine Reihe von Kurven für verschiedene HCl-Konzentrationen bei Eiswassertemperatur auf. Die benutzten Konzentrationen dieser Säure wie auch die der anderen untersuchten Lösungen wurden derart hergestellt, daß man eine konzentrierte Lösung roh bereitete und sie titrierte. Aus der Stammlösung wurden dann die anderen Lösungen durch Verdünnen erhalten. Gegebenenfalls wurde die Stammlösung durch Abwägen auf $^1/_1$ äquivalent normal gewonnen und weiter verfahren wie oben. Für die Stammlösung wurde gewöhnliches destilliertes Wasser verwandt, bei größeren Verdünnungen jedoch das selbst hergestellte Leitfähigkeitswasser, um den starken Einfluß der Verunreinigungen des einfach destillierten Wassers auszuschalten. Die aufgenommenen Kurven, die der Abhandlung beigefügt sind, zeitigten das nachstehende Ergebnis:

HCl

Konzentration	Potential
0,80 *n*	— 6 Volt
0,55 *n*	— 2 „
0,40 *n*	± 0 „
0,10 *n*	+ 6 „

Eine Salzsäurelösung von 2 Grad Temperatur kehrt also ihre positive Ladung gegen Paraffin um in negative bei einer Normalität von 0,4 Gramm-Aequivalent im Liter. Es wurde alsdann übergegangen zur Bestimmung des Temperatureinflusses für verschiedene Konzentrationen von Salzsäure sowie anderer Säuren, Basen und Salze. In den Tabellen 4—15 sind die Ergebnisse niedergelegt. Graphisch aufgetragen mit dem Potential



als Ordinate und der Temperatur als Abszisse sind die Tabellenwerte in den Kurvenblättern 4—15. Die Tabellen resp. Kurvenblätter 4—7 enthalten die Werte für Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Oxalsäure, dazu auf Kurvenblatt 4 die Punkte für drei Salpetersäurekonzentrationen von $^1/_1$ *n*, 0,1 *n* und 0,01 *n* bei 12,5 Grad. Tabelle 8 und 9 sowie Kurvenblatt 8 und 9 geben die Aufladungen von Natronlauge und Kalilauge verschiedener Konzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Ebenso Tabellen und Blätter 10—15 für verschiedene Salzlösungen.

Es ist aus den Tabellen und Kurvenblättern ohne weiteres ersichtlich, daß die Größe des Potentials der Lösungen, der Säuren und Basen sowohl als der Salze in Abhängigkeit von der Konzentration steht. Mit wachsender Konzentration

Tabelle 4.

HCL

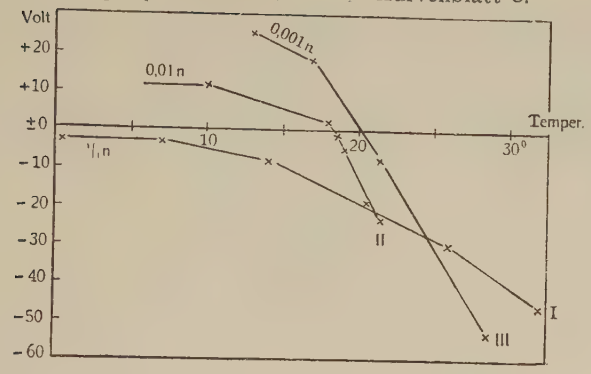
I		II	
$^1/_1$ *n*		0,001 *n*	
t	*v*	*t*	*v*
1,3	— 14 Volt	12,0	+ 18 Volt
13,0	— 16 „	13,0	+ 17 „
22,0	— 40 „	18,2	+ 12 „
26,0	— 58 „	20,5	+ 7 „
		21,0	+ 5 „
		21,2	+ 3 „
II		21,5	+ 2 „
0,1 *n*		22,0	± 0 „
t	*v*	22,1	— 2 „
1,5	+ 6 Volt	24,0	— 4 „
9,7	+ 6 „	29,0	— 24 „
13,0	± 0 „	31,5	— 32 „
22,0	— 25 „	32,2	— 34 „
		33,2	— 38 „
		34,0	— 40 „
		35,0	— 35 „
		35,7	— 23 „

Tabelle 5.

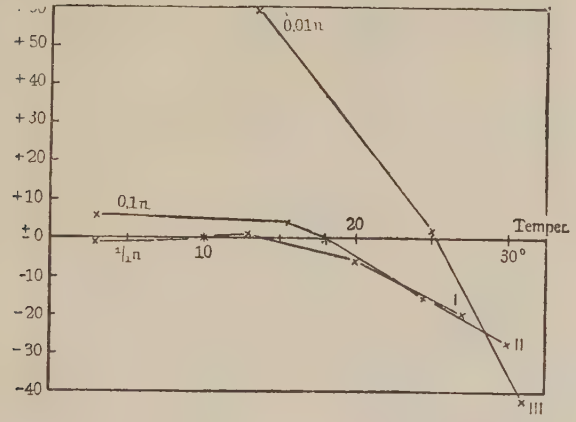
H_2SO_4

I		II		III	
$^1/_1$ *n*		0,01 *n*		0,001 *n*	
t	*v*	*t*	*v*	*t*	*v*
0,5	— 3 Volt	15,0	+ 12 Volt	13,0	+ 25 Volt
7,0	— 3 „	18,0	+ 2 „	17,0	+ 18 „
14,0	— 8 „	18,4	— 1 „	21,5	— 8 „
26,0	— 30 „	20,5	— 19 „	28,3	— 54 „
31,8	— 56 „	21,5	— 23 „		

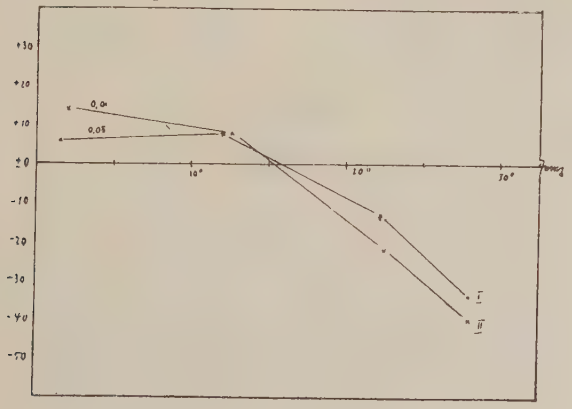
H_2SO_4. Kurvenblatt 5.



Volt $CH_3(COOH)$. Kurvenblatt 6.



Volt $(COOH)_2$ Kurvenblatt 7.



nimmt die Größe der positiven Aufladung ab, und zwar bei den Säuren in erheblich stärkerem Maße als bei Alkalien und Salzen, so daß bei ersteren in genügend hoher Konzentration, für eine Temperatur von 0 Grad etwa ½ *n*, Umladung eintritt. Bei Alkalien gelang es nicht, mit der größten gewählten Normalität von $^1/_1$ normal eine Umkehr der Ladung zu erzielen.

Tabelle 6.

CH_3COOH

I		II		III	
$^1/_1$ *n*		0,1 *n*		0,01 *n*	
t	*v*	*t*	*v*	*t*	*v*
3,0	— 1 Volt	3,0	+ 5,5 Volt	13,5	+ 59 Volt
10,2	± 0 „	15,5	+ 4,0 „	25,0	+ 2 „
13,0	+ 1 „	18,0	± 0 „	31,0	— 43 „
20,0	— 6 „	24,5	— 16 „		
27,0	— 20 „	30,0	— 27,5 „		

Tabelle 7.

$(COOH)_2$

I		II	
0,05 *n*		0,01 *n*	
t	*v*	*t*	*v*
1,5	+ 6 Volt	1,9	+ 14 Volt
12,0	+ 8 „	12,6	+ 8 „
22,2	— 13 „	22,5	— 22 „
28,0	— 34 „	28,0	— 40 „

Tabelle 8.

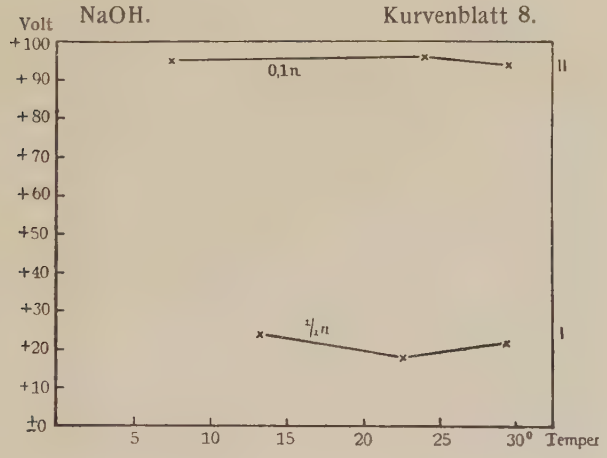
NaOH

I		II	
$^1/_1$ *n*		0,1 *n*	
t	*v*	*t*	*v*
13,2	+ 24 Volt	12,5	+ 95 Volt
22,5	+ 18 „	24,0	+ 95 „
29,5	+ 22 „	29,5	+ 94 „

Tabelle 9.

KOH

I		II		III	
	$^1/_1$ *n*		0,1 *n*		0,01 *n*
t	*v*	*t*	*v*	*t*	*v*
16,8	+ 2 Volt	6,0	+ 43 Volt	16,2	+ 60 Volt
23,0	+ 3 „	20,5	+ 45 „	26,0	+ 58 „
26,0	+ 4 „	29,0	+ 43,5 „	28,0	+ 58 „
30,0	+ 8 „			30,0	+ 60 „



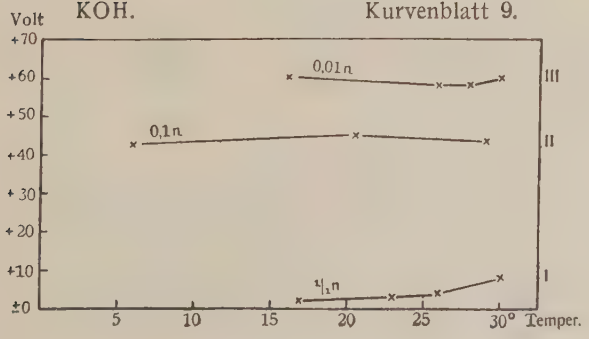


Tabelle 10.

KCl						NaCl	
I			II			III	
3 *n*			0,01 *n*			3 *n*	
t	*v*		*t*	*v*		*t*	*v*
12,0	+ 45	Volt	10,5	+ 100	Volt	2,2	+ 25 Volt
23,5	+ 45	„	12,8	+ 98	„	13,8	+ 31 „
27,0	+ 45	„	26,8	+ 78	„	27,0	+ 42 „
						32,0	+ 42 „

KCl I u. II.
NaCl II.

Kurvenblatt 10.

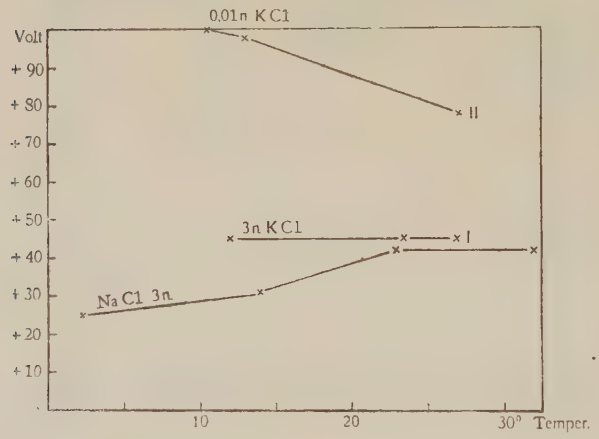


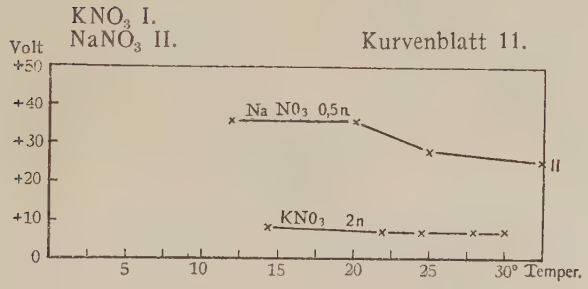
Tabelle 11.

KNO_3			$NaNO_3$		
I			II		
2 *n*			0,5 *n*		
t	*v*		*t*	*v*	
14,3	+ 8	Volt	12,0	+ 36	Volt
22,0	+ 7	„	20,2	+ 36	„
24,5	+ 7	„	25,0	+ 28	„
27,8	+ 7	„	32,5	+ 25	„
30,0	+ 7	„			

Tabelle 12.

$LiCl + 2H_2O$

I		II	
4 *n*		0,1 *n*	
t	*v*	*t*	*v*
13,0	— 3 Volt	13,3	+ 25 Volt
18,0	— 3 ,,	21,0	+ 46 ,,
20,0	— 3 ,,	28,0	+ 50 ,,
21,5	— 3 ,,		
23,0	— 3 ,,		



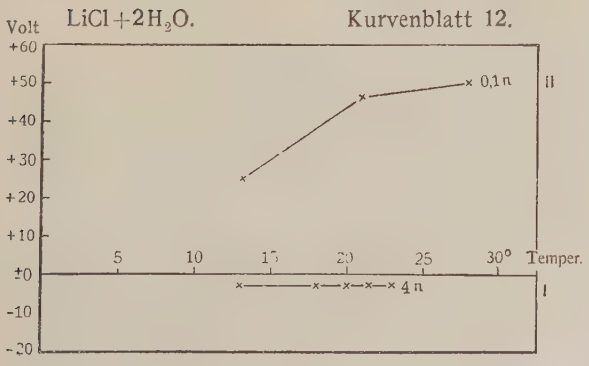


Tabelle 13.

$ZnSO_4$

I

$^1/_1$

t	v
1,8	+ 15,5 Volt
8,2	+ 15,5 ,,
14,0	+ 25,5 ,,

$\frac{K_2SO_4}{2}$

II

$^1/_1$ n

t	v
16	+ 24 Volt
20	+ 22 ,,
24	+ 22 ,,
28	+ 22 ,,

$\frac{K_2SO_4}{2}$

III

0,01 n

t	v
17,5	+ 48 Volt
19,0	+ 52 ,,
27,0	+ 50 ,,

$\frac{K_2CO_3}{2}$

IV

0,1 n

t	v
2,0	+ 12 Volt
24,5	+ 30 ,,
28,0	+ 23 ,,

Tabelle 14.

$\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$

I

0,1

t	v
1,5	+ 4 Volt
13,2	— 1 ,,
23,5	— 27 ,,
29,5	— 44 ,,

II

0,01

t	v
4,5	+ 4 Volt
13,0	— 7 ,,
28,8	— 52 ,,

Tabelle 15

K_4FeCy

I

Gesättigt

t	v
4,7	+ 6 V
13,2	+ 16 ,,
23,3	+ 18 ,,
13,0	+ 19 ,,
23,5	+ 20 ,,
10,0	+ 20 ,,

II

0,1 n

t	v
80	+ 28 V
26	+ 40 ,,
31	+ 44 ,,
20	+ 45 ,,

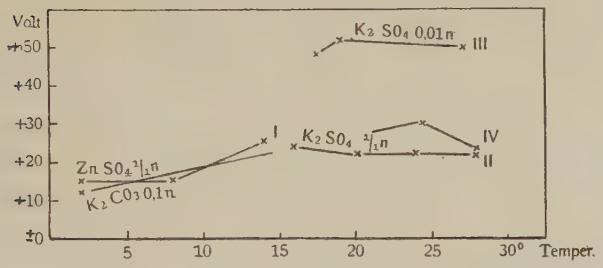
III

0,01

t	v
2,8	+ 56 V
13	+ 56 ..
25,8	+ 56 ,,

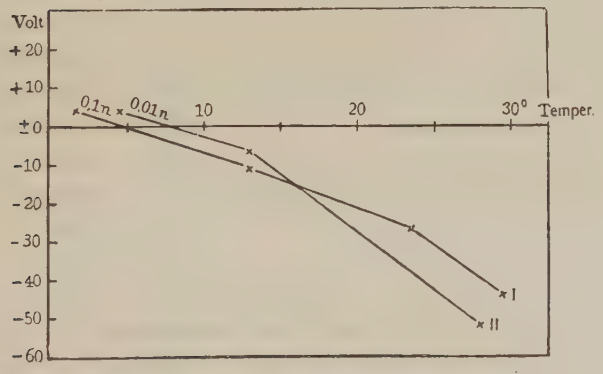
$ZnSO_4$ I
K_2SO_4 II u. III.
K_2CO_3 IV.

Kurvenblatt 13.



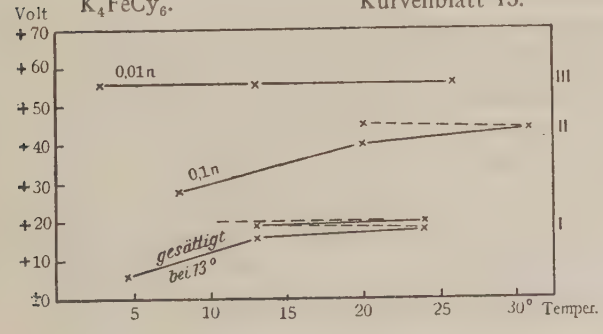
$Al_2(SO_4)_3$.

Kurvenblatt 14.



K_4FeCy_6.

Kurvenblatt 15.



Bei den untersuchten Salzlösungen erfuhr eine Umladung nur eine Lösung von Lithiumchlorid deshalb, weil die große Löslichkeit dieses Salzes das Erreichen einer genügend hohen Konzentration erlaubte. Diese Ergebnisse stehen qualitativ im Einklang mit denen von A. Coehn und H. Mozer (l. c.). In ihrer Arbeit finden die Verfasser beim Durchperlen von Gas durch Flüssigkeiten denselben Einfluß des Zusatzes von Elektrolyt zu Wasser, wie er sich hier zeigt. Die Verhältnisse sind nur nach der Richtung hin verschoben, daß bei den in dieser Abhandlung angegebenen Versuchen die Konzentrationen, die zum Erreichen der Umkehr der Ladung erforderlich sind, einen viel höheren Wert benötigen. Während dort z. B. eine Salzsäurelösung von 0,0009 *n* die Ladung des Wassers auf Null herabdrückt, liegt der Umkehrpunkt für diese Versuche bei 0,4 *n*. Bei den meisten Salzen ist es nur ihrer zu geringen Löslichkeit wegen nicht möglich, die Konzentration bis zum Erreichen der Umkehr zu steigern, die von A. Coehn und H. Mozer bei allen Salzen erlangt ist, da eben für jene Versuche schon geringe Konzentrationen zur Negativierung des Flüssigkeitswertes genügten.

Eine Abhängigkeit von der Temperatur hatten A. Coehn und H. Mozer in ihren Versuchen nicht gefunden. Aus den vorstehend angeführten Tabellen und Blättern erweist es sich nun als unzweifelhaft, daß für die Säuren ein Temperaturkoeffizient vorhanden ist, und zwar derart, daß die umkehrende Wirkung mit steigender Temperatur zunimmt, oder, mit anderen Worten, Konzentrations- und Temperaturerhöhung wirken im gleichen Sinne. Bei genauerer Betrachtung der Säurekurven fällt zunächst auf, daß dieser Einfluß der Temperatur nicht schon bei Null Grad beginnt, vielmehr erst zwischen 10 und 15 Grad seinen Anfang nimmt, und zwar wächst der Temperaturkoeffizient scheinbar selbst mit steigender Temperatur. Ferner erweckt es den Anschein, als ob der Temperaturkoeffizient auch mit Abnahme der Konzentration eine Vergrößerung erfahre, wie aus dem Ueberschneiden der Kurven zu entnehmen ist. Die HCl-Kurven zeigen allerdings diese Erscheinung nicht. Leider war es nicht

möglich, den Verlauf der Kurven höher als bis zu etwa 32 Grad zu verfolgen, da bei dieser Temperatur das Paraffin der Versuchskugel, wie man deutlich beobachten konnte, anfing weich zu werden und ein plötzliches Abnehmen der Werte eintrat. Kurve III, Blatt 4 zeigt den Verlauf eines solchen Versuchs. Aus der Tatsache, daß bis ungefähr 15 Grad die Temperatur ohne Einfluß auf die Größe der Aufladung ist, läßt es sich wohl auch erklären, daß bei den Versuchen von A. Coehn und H. Mozer ein solcher nicht in Erscheinung trat, da eben bei Zimmertemperatur noch gar keine oder nur eine äußerst geringe Einwirkung einer Temperaturschwankung vorhanden ist. Auf Alkali fand ein Einfluß der Temperatur nicht statt. Die Werte zeigen für die verschiedenen Temperaturen eine gute Konstanz. Ebenso diejenigen der stark konzentrierten Salzlösungen. Die verdünnteren Lösungen dagegen zeigen, wenn sie schon nicht konstant sind, eher eine Tendenz nach der anderen Richtung als die Säuren. Eine bestimmte Abhängigkeit des unterschiedlichen Verhaltens einiger der Salzlösungen von der Wertigkeit des Anions oder des Kations ergibt sich nicht. Für das Ansteigen der Kurve I auf Blatt 15 (gesättigte Ferrocyankalilösung) sowohl bei steigender wie sinkender Temperatur besteht keine Erklärung. Man kann den Wert wohl als konstant annehmen, da das langsame Ansteigen auf irgendwelche unkontrollierbare Nebenumstände bei diesem Versuch zurückgeführt werden muß. Die Kontrolle, die in dem Beobachten der Werte für absinkende Temperatur lag, wurde bei jedem Versuch gemacht; für die Fälle, bei denen An- und Abstiegkurve zusammenfielen, jedoch hier nicht mit angegeben. Der sich in Tabelle 14 Kurvenblatt 14 zeigende Temperaturkoeffizient findet seine Erklärung in der sauren Reaktion des Aluminiumsulfats.

Versuche mit anderen festen und flüssigen Nichtleitern.

Für die vorstehenden Versuche war als festes Dielektrikum Paraffin nicht nur seiner chemischen Indifferenz wegen gewählt worden, sondern auch auf Grund seiner Unbenetzbarkeit gegen Wasser und wässrige Lösungen. Denn bringt man an Stelle der Paraffinkugel eine Glaskugel und verfährt sonst genau in derselben Weise wie angegeben, so wird man weder gegen Wasser noch andere Flüssigkeiten eine Aufladung der Kugel erhalten. Dasselbe ist der Fall, wenn man statt der Glaskugel eine solche aus Quarz oder auch aus Bernstein nimmt. Andererseits bleibt auch bei der Paraffinkugel die Aufladung aus, wenn man sie in Flüssigkeiten eintauchen läßt, die Paraffin benetzen. So kann also die Aufladung des Paraffins gegen Flüssigkeiten von kleinerer D.-C., wie Alkohol, Azeton usw. nicht geprüft werden. In allen diesen Fällen ist an der Kugel beim Herausheben eine Flüssigkeitshaut deutlich sichtbar. Nach unserer Anschauung, nach welcher der eine Teil der Doppelschicht in dem einen, der andere in dem anderen Stoff liegt, erfolgt hier beim Herausheben der Kugel aus der Flüssigkeit keine Trennung der beiden Teile der Doppelschicht.

Wohl aber ließ sich im Anschluß an die Versuche von A. Coehn und H. Mozer (l. c.) zeigen, daß, — wenn die Nichtbenetzbarkeit erhalten bleibt, — Zusatz von Nichtleitern (Rohrzucker, Harnstoff usw.) zum Wasser dessen Aufladung gegen Paraffin nicht wesentlich ändert. Geht man aber hier zu stark konzentrierten Lösungen über, so zeigt sich ein Phänomen, der als besonders aufklärend über den Mechanismus der Aufladung bezeichnet werden kann.

Die Paraffinkugel nimmt nämlich beim Emporziehen aus einer dreifach normalen Rohrzuckerlösung eine anscheinend vollkommen benetzende Schicht der Lösung mit. Demgemäß zeigt sich nach dem Emporziehen in das Netz keine Aufladung — auch nicht nach öfterem Eintauchen. Eine eigentliche Benetzung hat aber nicht stattgefunden. Die

Flüssigkeit haftet nur — infolge ihrer Zähigkeit — in sich zusammenhängend an der Kugel. Läßt man nämlich die Kugel nach dem Emporziehen durch Abstellen des Motors im Netz verweilen, so sieht man nach einigen Augenblicken, wie sich die Flüssigkeitsschicht vom oberen Pol der Kugel her langsam an der Kugel herunter in sich selbst aufrollt, bis plötzlich, nach Ueberschreiten der oberen Kugelhälfte, die ganze Flüssigkeitsmasse mit einem Ruck von der Kugel sich loslöst, die nun völlig unbenetzt erscheint. Im gleichen Augenblick schnellen die Elektrometerfäden auseinander und zeigen für die Flüssigkeit ein positives Potential in der Größenordnung wie reines Wasser. Der Vorgang läßt sich beliebig oft wiederholen. Stets geben die Fäden den Ausschlag in dem Augenblick, in dem die Flüssigkeit von der Kugel abfällt. Ein ab und zu an dem unteren Pole haften bleibendes Flüssigkeitströpfchen hat, wie am Steigen des Elektrometerausschlags beim Entfernen des Tropfens durch ein Filtrierpapierstreifchen erkennbar, ebenfalls positive Ladung. Daß der Vorgang nur von der Zähigkeit der Flüssigkeit abhängt, zeigt sich, wenn man eine Flüssigkeit von anderer chemischer Natur, aber ähnlicher Zähigkeit verwendet: Glyzerin gibt genau das gleiche Phänomen, nur daß dann das Abschälen der Flüssigkeitshaut noch viel langsamer und gleichmäßiger erfolgte als bei der Zuckerlösung.

Man hat hiermit einen drastischen Beweis, daß in den hier zur Untersuchung gelangten Fällen die beiden Teile der Doppelschicht nicht, wie es Lenard[1]) für den Wasserfalleffekt wahrscheinlich gemacht hat, beide in der Flüssigkeit liegen, sondern jede Ladung für sich in einem der zwei verschiedenen, in Berührung tretenden Stoffe sich ausbildet.

Zusammenfassung.

1. Es wurde in einer neuen Anordnung durch elektroosmotische Ueberführung der Ladungssinn von Säuren, Basen

[1]) Sitzungsberichte der „Heidelberger Akademie der Wissenschaften". Abteilung A 1914. 28. Abhandlung und Annalen der Phys. 47. 463. 1915.

und Salzen in verschiedenen Konzentrationen gegen feste Nichtleiter bestimmt.

2. Um die Aufladung fester Dielektrika auch gegen gut leitende Lösungen ohne die Störungen durch elektrolytische Vorgänge messen zu können, wurde eine elektrostatische Methode in Vorversuchen als prinzipiell brauchbar erwiesen.

3. Es wurde eine Apparatur ausgearbeitet, welche automatisch eine stets gleichmäßige Berührung des festen Dielektrikums mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten bewirkt. Für die Aufladung der beiden Stoffe ließen sich damit (im Gegensatz zu früheren Versuchen) gut reproduzierbare Werte erhalten. Der Vorgang der zunehmenden Aufladung des festen Dielektrikums bis zu einem konstant bleibenden Endwert konnte in automatischer photographischer Registrierung festgelegt werden.

4. Zur Konstanterhaltnng verschiedener Versuchstemperaturen wurde ein Thermostat konstruiert, bei welchem elektrische Heizkörper als Rührer ausgebildet waren.

5. Der Einfluß der Elektrolyte auf die Aufladung des festen Dielektrikums entspricht qualitativ dem Einfluß beim Wasserfalleffekt. Die zur Herabsetzung der Ladung erforderlichen Quantitäten an Elektrolyt sind jedoch hier weit größer.

6. Eine Umkehr des Ladungssinns durch Neutralsalze ist daher nur in solchen Fällen zu erreichen, in welchen die Löslichkeit des Neutralsalzes ausreichend groß ist.

7. Die Ueberlegenheit des H^+-Ions in der Fähigkeit, die Ladung herabzusetzen, ist — wie früher beim Wasserfalleffekt — auch hier vorhanden, so daß bei Säuren in allen Fällen eine Umkehr erreicht wurde.

8. Die Sonderstellung der H^+-Ionen zeigt sich auch darin, daß sie einen ausgeprägten Temperaturkoeffizienten aufweisen in dem Sinne, daß Temperaturerhöhung wie Konzentrationsvermehrung wirkt. Die Temperaturabhängigkeit der Neutralsalze und Alkalien ist entweder nicht vorhanden, oder liegt innerhalb der Versuchsfehler.

9. Gelöste Nichtelektrolyte sind in verdünnter Lösung wie beim Wasserfalleffekt ohne Einfluß auf die Aufladung,

10. Findet eine Benetzung des festen Dielektrikums durch eine Flüssigkeit statt, so zeigt sich, da beim Herausheben aus der Flüssigkeit keine Trennung der beiden Schichten erfolgt, keine Aufladung.

11. Versuche mit sehr zähen Lösungen erscheinen geeignet einen Einblick zu ermöglichen in den Mechanismus der untersuchten Ladungserscheinungen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. A. Coehn unternommen. Für sein ständiges Interesse und seine Ratschläge erlaube ich mir zum Schlusse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Juli 1915.

Photochemische Abteilung des Instituts für physikalische Chemie.

Lebenslauf

Ich, Josef Franken, preußischer Staatsangehöriger bin geboren am 31. März 1887 zu Düsseldorf als Sohn des verstorbenen Kaufmanns A. Franken. Ich besuchte zunächst die Realschule, von Obersekunda ab die Oberrealschule meiner Heimatstadt. Ich verließ die Schule Ostern 1906 mit dem Zeugnis der Reife, um in Heidelberg Mathematik und Naturwissenschaften zu studieren. Michaelis 1906 ging ich nach Hannover zur technischen Hochschule über, kehrte jedoch für den Sommer 1909 wieder nach Heidelberg zurück, wo ich mein altes Studium wieder aufnahm. Michaelis 1909 kam ich nach Göttingen, wo ich mich dem Studium der Physik und Chemie, insbesondere der physikalischen Chemie zuwandte.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Boehm, Coehn, Königsberger, Krafft, Lang, Lenard, Levin, Pockels, Precht, Riecke, Rodenberg, Simon, Tamann, Quincke, Uhlig, Voigt, Wolf.

Allen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet.